

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 02/070578 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/34,
18/38, 18/08, C09D 175/04, D06M 15/564

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02201

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Februar 2002 (28.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 09 803.0 1. März 2001 (01.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANDRE, Valerie
[FR/DE]; Brunckstrasse 19, 67063 Ludwigshafen (DE).
BERTLEFF, Werner [DE/DE]; Franz-Marc-Str. 12,
68519 Viernheim (DE). HÄBERLE, Karl [DE/DE];
Allerheiligenstr. 15, 67346 Speyer (DE). MEFFERT,
Helmut [DE/DE]; Hofstr. 15, 67065 Ludwigshafen
(DE). SCHMIDT, Kati [DE/DE]; Jakob-Binder-Strasse
16, 67063 Ludwigshafen (DE). SCHREPP, Wolfgang
[DE/DE]; Sitzbuchweg 114, 69118 Heidelberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF ANIONIC POLYMERS THAT CARRY URETHANE AND/OR UREA GROUPS FOR MODIFYING SUR-
FACES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ANIONISCHEN POLYMEREN, DIE URETHAN- UND/ODER HARNSTOFFGRUP-
PEN AUFWEISEN, ZUR MODIFIZIERUNG VON OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to particulate, linear, planar or three-dimensional structures that comprise t least on their sur-
faces a hydrophilizing amount of at least one polymer that carries urethane and/or urea groups and anionic groups.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft teilchen-, linien-, flächenförmige oder dreidimensionale Gebilde, die
zumindest auf ihrer Oberfläche eine hydrophilisierend wirkende Menge wenigstens eines Polymers enthalten, das Urethan- und/oder
Harnstoffgruppen sowie anionische Gruppen aufweist.

WO 02/070578 A1

Verwendung von anionischen Polymeren, die Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweisen, zur Modifizierung von Oberflächen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft teilchen-, linien-, flächenförmige oder dreidimensionale Gebilde, die zumindest auf ihrer Oberfläche eine hydrophilierend wirkende Menge eines Polymers aufweisen, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie anionische Gruppen aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Polymer, erhalten aus wenigstens einem Polyisocyanat und wenigstens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer anionischen Gruppe oder in eine anionische Gruppe überführbaren Gruppe in eingebauter Form sowie ein Verfahren zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften teilchen-, linien-, flächenförmiger oder dreidimensionaler Gebilde.

20 Gegenstände aus synthetischen Materialien, wie duroplastische oder thermoplastische Kunststoffe, weisen in der Regel hydrophobe Oberflächeneigenschaften auf. Vielfach sind hydrophobe Eigenschaften jedoch unerwünscht, wenn die Gegenstände beklebt, beschichtet, bedruckt, gefärbt oder lackiert werden sollen, da die meisten Klebstoffe, Beschichtungsmittel oder Anstrichmittel auf hydrophoben Oberflächen nur unzureichende Haftung zeigen. Hydrophobe Eigenschaften sind auch bei flächenförmigen textilen Gebilden, wie insbesondere Vliesstoffen unerwünscht. Vliesstoffe werden z. B. als Putz- und Wischtücher, Spültücher und Servietten verwendet. Bei diesen Anwendungen ist es wichtig, dass z. B. verschüttete Flüssigkeiten, wie Milch, Kaffee usw. beim Aufwischen rasch und vollständig aufgesaugt und feuchte Oberflächen möglichst vollständig getrocknet werden. Ein Putztuch saugt Flüssigkeiten umso rascher auf, je schneller deren Transport auf der Faseroberfläche erfolgt, wobei Fasern mit hydrophiler Oberfläche von wässrigen Flüssigkeiten leicht und rasch benetzt werden.

Um die Oberflächen von Folien oder Formkörpern zu hydrophilieren sind verschiedene Verfahren üblich. Z. B. können die Oberflächen von Kunststoffartikeln durch gasförmiges Fluor aktiviert werden. Dieses Verfahren erfordert allerdings das Arbeiten mit dem hochgiftigen Gas Fluor unter einem erhöhten apparativen Aufwand. Daneben werden Korona- oder Plasmabehandlungen angewandt, um die

2

Hydrophilie der Oberfläche verschiedener Materialien wie Kunststoffen oder Metallen zu erhöhen.

Zur Verbesserung der Wasseraufnahmeeigenschaften von Vliesstoffen werden auch oberflächenaktive hydrophilisierende Agentien, wie Emulgatoren, Tenside oder Netzmittel eingesetzt. Hierdurch wird eine ausgezeichnete Anfangshydrophilie erreicht. Diese Vliesstoffe weisen aber den Nachteil auf, dass die hydrophilen Agentien durch Wasser oder andere wässrige Medien allmählich ausgewaschen werden.

Nach mehrmaligem Wasserkontakt wird das Erzeugnis zunehmend hydrophober. Ein weiterer Nachteil der bekannten oberflächenaktiven Agentien besteht in der starken Herabsetzung der Grenzflächenspannung von Wasser, so dass in vielen Anwendungen, insbesondere bei Hygiene- und Windelvliesen die Permeationsneigung und das Netzvermögen der aufgesaugten Flüssigkeit unerwünscht erhöht ist.

Die WO 98/27263 offenbart beständig hydrophile Polymerbeschichtungen für Polyester-, Polypropylen- und ähnliche Fasern. Die Beschichtung enthält bestimmte Polyoxypropylamine oder Polypropylenoxidpolymere und Ethylenterephthalateinheiten enthaltende hydrophile Polyester copolymere.

Die WO 97/00351 beschreibt dauerhaft hydrophile Polymerbeschichtungen für Polyester-, Polyethylen- oder Polypropylenfasern und -gewebe, die hydrophile Copolyester sowie Polypropylenoxidpolymere enthalten.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 100 29 026.4 beschreibt die Verwendung von kationischen Polymeren, die Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweisen, zur Modifizierung von Oberflächen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hydrophil ausgerüstete teilchen-, linien-, flächenförmige oder dreidimensionale Gebilde sowie ein Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenhydrophilie derartiger Gebilde bereitzustellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein teilchen-, linien-, flächenförmiges oder dreidimensionales Gebilde, enthaltend zumindest auf seiner Oberfläche eine hydrophilisierend wirkende Menge wenigstens eines Polymers, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie anionische Gruppen aufweist, wobei der Gehalt an Urethan- und/oder Harnstoffgruppen mindestens 2 mol/kg Polymer beträgt.

3

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Gebildes sind linien- oder flächenförmige textile Gebilde. Andere bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Gebildes sind Kunststofffolien oder Kunststoffformkörper.

5

Der Begriff "teilchenförmige Gebilde" umfasst den Bereich der feinen Pigmente bis hin zu makroskopischen Partikeln. Dazu zählen insbesondere solche mit einer Teilchengrößen von 1 nm bis 10 µm insbesondere 10 nm bis 1 µm, die vorzugsweise in einem Medium dispergierbar oder dispergiert sind. Als Beispiele lassen sich Pigmente, mineralische oder metallische Füllstoffe oder unbelebte organische Materialien nennen.

Unter "linienförmigen Gebilden" werden insbesondere Fasern, Filamente, Garne, Fäden und dergleichen verstanden.

"Flächenförmige Gebilde" sind insbesondere Gewebe, Gewirke, Filze, Vliese oder Vliesstoffe, wobei letztere bevorzugt sind. Zur Herstellung eines Vliesstoffs wird ein Gefüge von Fasern (Vlies) abgelegt, das anschließend nach unterschiedlichen Verfahren zu Vliesstoffen verfestigt wird. Z. B. wird das Vlies mit einem wässrigen Bindemittel, z. B. einem Polymerlatex behandelt und anschließend, gegebenenfalls nach Entfernung von überschüssigem Bindemittel, getrocknet und gegebenenfalls gehärtet. Flächenförmige Gebilde sind auch Folien, Papier und vergleichbare zweidimensionale Gebilde.

Unter flächenförmigen textilen Gebilden werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch Textilverbundstoffe, wie z. B. Teppiche, kaschierte und laminierte Textilien etc. verstanden.

Dreidimensionale Gebilde sind allgemein Formkörper unterschiedlichster Dimensionen. Dazu zählen insbesondere Formkörper aus Holz, Papier, Metallen, Kunststoffen, keramischen Trägern, Geweben aus natürlichen oder synthetischen Fasern in Form von Fluffs, Tissues etc..

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Gebildes sind linien- oder flächenförmige textile Gebilde. Andere bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Gebildes sind Kunststofffolien oder Kunststoffformkörper.

Vorzugsweise umfassen die erfindungsgemäß eingesetzten Gebilde wenigstens ein natürliches oder synthetisches polymeres Material.

45

Geeignete polymere Materialien sind z. B. Polymere mit im Wesentlichen hydrophoben Oberflächeneigenschaften, die durch radikalische Polymerisation von Monomeren mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung erhältlich sind. Geeignete Monomere sind z. B. ausgewählt unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit einwertigen Alkoholen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit N-Alkyl- und N,N-Dialkylaminen, Estern von Vinylalkohol oder Allylalkohol mit Monocarbonsäuren, Vinylethern, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, (Meth)acrylnitril, Mono- und Diolefinen und Mischungen davon. Geeignete polymere Materialien sind weiterhin Polyamide, Polyester, Aldehydharze, Epoxidharze und Polyurethane. Die polymeren Materialien können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

15

Bevorzugte polymere Materialien sind:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methyl-penten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen, wie z. B. von Cyclopenten oder Norbornen;
2. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit wenigstens einem weiteren der zuvor genannten ethylenisch ungesättigten Monomeren;
3. Vinylaromaten, insbesondere Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol) und Poly-(α -methylstyrol);
4. Copolymere von Vinylaromaten, wie Styrol oder α -Methylstyrol, z. B. mit Dienen oder Acrylderivaten, wie Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkyl(meth)acrylat, Styrol-Butadien-Alkyl(meth)acrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methyl(meth)acrylat;
5. Pfropfcopolymere von Vinylaromaten, wie Styrol oder α -Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien;
6. Halogenhaltige Homo- und Copolymere, z. B. von Vinylhalogeniden und Vinylidenhalogeniden;
7. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und Poly(meth)acrylnitrile;

5

8. Polyurethane mit im Wesentlichen hydrophoben Oberflächeneigenschaften;
 9. Polyamide und Copolyamide, die sich z. B. von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide etc.;
 10. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole;
 11. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren und/oder den entsprechenden Lactonen ableiten;
 12. Polycarbonate und Polyestercarbonate;
 13. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze;
 14. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten;
 15. Epoxidharze, die sich beispielsweise von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z. B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern;
 16. Binäre und polynäre Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren.
- Bevorzugt sind teilchen-, linien-, flächenförmige oder dreidimensionale Gebilde, die wenigstens ein polymeres Material umfassen, das ausgewählt ist unter Polyolefinen, Polyestern, Polyamiden, Polyacrylnitril, Polyaromaten, Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), Polyurethanen und Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Gebilden um Kunststofffasern insbesondere aus Polyolefinen, wie z. B. Polyethylen und Polypropylen, Copolymeren von Monoolefinen untereinander oder mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monome-

6

ren, Polyestern, Polyacrylnitril und Polyamiden, wie z. B. Polyamid 6 und Polyamid 6,6.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten
5 Gebilden weiterhin um flächenförmige Gebilde und insbesondere um
Filme oder Folien. Diese enthalten vorzugsweise ein Polymer, das
ausgewählt ist unter Polyolefinen, wie Polyethylen und/oder Polypropylen,
Polymeren halogenierter Monomerer, wie z. B. Polyvinylchlorid und/oder
Polytetrafluorethylen, Polyestern und Mischungen
10 davon.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem erfindungsgemäß eingesetzten
Gebilde weiterhin um einen Formkörper. Dieser umfasst vorzugsweise
wenigstens ein polymeres Material, das ausgewählt ist unter
15 Polyolefinen, wie z. B. Polyethylen und/oder Polypropylen, Polyaromaten,
wie Polystyrol, Polymeren halogenierter Monomerer, wie Polyvinylchlorid
und/oder Polytetrafluorethylen, Polyestern, Polyacrylnitril, Styrol-Acrylnitril-
Copolymeren, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren, Polyamiden, wie
Polyamid 6 und/oder Polyamid 6,6, Polyurethanen und Mischungen davon.
20

Erfindungsgemäß wird zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften
wenigstens ein Polymer eingesetzt, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen
sowie anionische Gruppen aufweist.

25

Bevorzugt sind Polymere, erhalten aus

a) wenigstens einem Polyisocyanat,

30 b) wenigstens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen
reaktiven Gruppe und zusätzlich mindestens einer anionischen oder in eine
anionische Gruppe überführbaren Gruppe

35 sowie gegebenenfalls wenigstens einer weiteren, von b) verschiedenen
Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven
Gruppe. Dabei enthält das Polymer immer einen Anteil an anionischen
(negativ geladenen) Gruppen. Geladene anionische Gruppen lassen sich
aus den in anionische Gruppen überführbaren
40 (ungeladenen) Gruppen der Verbindungen der Komponente b) und/oder
des Polymers durch Deprotonierung erzeugen. Im Polymer liegt dann
wenigstens ein Teil der vormaligen anionischen Gruppen überführbaren
Gruppen in Form seiner Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem
Neutralisierungsmittel vor.

45

Die Polyisocyanate a) sind vorzugsweise ausgewählt unter Verbindungen mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen, Isocyanatpräpolymeren mit einer mittleren Anzahl von 2 bis 5 Isocyanatgruppen, Oligomeren von Di- und Polyisocyanaten mit freien NCO-Gruppen, wie Isocyanurat-, Biuret- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Verbindungen und Mischungen davon. Geeignet sind weiterhin Verbindungen, die zusätzlich zu oder anstelle von freien Isocyanatgruppen funktionelle Gruppen aufweisen, welche Isocyanatgruppen freisetzen oder wie Isocyanatgruppen reagieren. Dazu zählen z. B. verkappte Isocyanatgruppen und Uretidiongruppen aufweisende Verbindungen. Bei den Isocyanuratgruppen aufweisenden Verbindungen handelt es sich insbesondere um einfache Triisocyanatoisocyanurate, d. h. cyclische Trimere von Diisocyanaten, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratrings aufweisenden Homologen. Biuretgruppen aufweisende Verbindungen können z. B. erhalten werden durch Addition von drei Molekülen Diisocyanat an ein Molekül Wasser. Verkappte Isocyanatgruppen entstehen bei der Umsetzung mit einem Blockierungsmittel, das beim Erhitzen der blockierten Isocyanatgruppen auf eine Temperatur, die mindestens der sogenannten Deblockierungstemperatur entspricht, die Isocyanatgruppen wieder freisetzt. Verbindungen, die Isocyanatgruppen blockieren (verkapfen oder schützen) sind die üblichen, dem Fachmann bekannten. Dazu zählen z. B. Phenole, Caprolactam, Imidazole, Pyrazole, Pyrazoline, 1,2,4-Triazole, Diketopiperazine, Malonsäureester und Oxime.

Bevorzugt werden als Komponente a) aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diisocyanate eingesetzt. Geeignete aliphatische Diisocyanate weisen dann vorzugsweise einen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen auf. Geeignete cycloaliphatische und aromatische Diisocyanate weisen vorzugsweise einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen auf. Geeignete Diisocyanate sind z. B. Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, 2,3,3-Trimethylhexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)propan, 1,4-Phenyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat und deren Isomerengemische (z. B. 80 % 2,4- und 20 % 2,6-Isomer), 1,5-Naphthyldiisocyanat, 2,4- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, o- und m-Xylyldiisocyanat, Tetramethylxylyldiisocyanat, die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans, wie z. B. das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie Gemische davon. Bevorzugt eingesetzte Diisocyanatgemische sind die Isomerengemische des Toluyldiisocyanats und Diphenylmethandiisocyanats und insbesondere ein Toluyldiisocyanat-Isomerenge-

- 5 misch aus etwa 80 % 2,4- und etwa 20 % 2,6-Isomer. Bevorzugt sind weiterhin Gemische, die wenigstens ein aromatisches und wenigstens ein aliphatisches und/oder cycloaliphatisches Diisocyanat umfassen. Dabei liegt das Mischungsverhältnis von aliphatischen und/oder cycloaliphatische zu aromatischen Diisocyanaten vorzugsweise in einem Bereich von etwa 4:1 bis 1:4. Besonders bevorzugt sind Mischungen, die 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat sowie Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat enthalten. Ein geeignetes Triisocyanat ist z. B. Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat. Weiterhin geeignet sind Isocyanatpräpolymere und Polyisocyanate, die durch Addition der zuvor genannten Diisocyanate an polyfunktionelle Hydroxyl- oder Amingruppenhaltige Verbindungen erhältlich sind. Dazu zählen z. B. die niedermolekularen Addukte von 3 Mol Diisocyanat, wie Hexamethylen-
 10 diisocyanat, Isophorondiisocyanat etc. an dreiwertige Alkohole, wie z. B. Trimethylolpropan mit einem Molekulargewicht von in der Regel höchstens 400 g/mol. Bevorzugt werden Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Mischungen davon eingesetzt.
- 20 Bevorzugt sind die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen der Verbindungen der Komponente b) ausgewählt unter Hydroxylgruppen, primären und sekundären Aminogruppen und Thiolgruppen. In Abhängigkeit von diesen Gruppen resultieren Polymere, die Urethangruppen, Harnstoffgruppen und/oder Thiocarbamatgruppen auf-
 25 weisen.

- Bei den anionischen oder in eine anionische Gruppe überführbaren Gruppen handelt es sich vorzugsweise um Carbonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen, Phosphorsäuregruppen und/oder Sulfonsäure-
 30 gruppen und deren Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungsmittel. Bevorzugt sind Hydroxyalkylcarbonsäuren und Dihydroxyalkylcarbonsäuren, wobei die Alkylreste vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen. Geeignete Hydroxycarbonsäuren sind z. B. Hydroxyessigsäure (Glykolsäure), Hydroxypropionsäure
 35 (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Apfelsäure) und die Salze davon. Bevorzugte Dihydroxyalkylcarbonsäuren sind 2,2-Di(hydroxymethyl)alkylcarbonsäuren der Formel

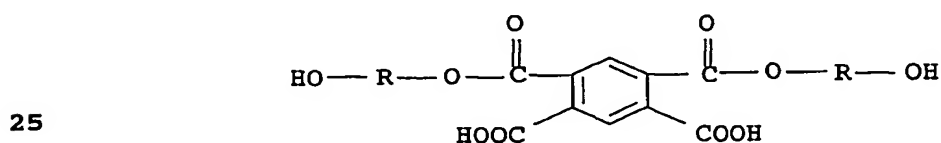


- worin R für Hydroxymethyl, Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Alkyl steht.
 45 Dazu zählt z. B. 2,2-Di(hydroxymethyl)essigsäure, 2,2,2-Tri(hydroxymethyl)essigsäure, 2,2-Di(hydroxymethyl)propionsäure (DMPA), 2,2-Di(hydroxymethyl)buttersäure, 2,2-Di(hydroxymethyl)pentan-

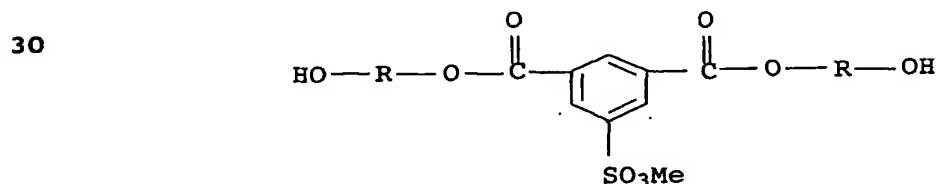
säure etc. Vorzugsweise wird 2,2-Di(hydroxymethyl)propionsäure (Dimethylolpropionsäure, DMPA) eingesetzt.

- Geeignete Verbindungen b), die wenigstens eine Sulfonsäuregruppe oder ein Sulfonat als polare funktionelle Gruppe aufweisen, sind z. B. Diesterdiole oder Polyesterdiole von Dicarbonsäuren, die zusätzlich wenigstens eine Sulfonsäuregruppe oder Metallsulfonatgruppe aufweisen, mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen. Als Dicarbonsäuren können dabei z. B.
- 10 Sulfobernsteinsäure, 4-Sulfophthalsäure, 5-Sulfoisophthalsäure, Sulfoterephthalsäure, 4-Sulfonaphthalin-2,7-dicarbonsäure, 5-(4-Sulfophenoxy)terephthalsäure oder die entsprechenden Metallsulfonate eingesetzt werden. Weitere geeignete Verbindungen b), die wenigstens eine Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppe aufweisen,
- 15 sind entsprechend substituierte geradkettige oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Diole. Dazu zählen z. B. 2-Sulfo-1,4-butandiol, 2,5-Dimethyl-3-sulfo-2,5-hexandiol und deren Natrium- und Kaliumsalze.

20 Brauchbar sind auch Verbindungen b) der Formeln



und/oder

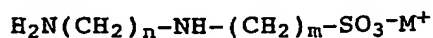
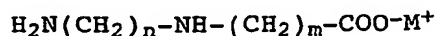


35

worin R jeweils für eine C₂-C₁₈-Alkylengruppe steht und Me für Na oder K steht.

Als Komponente b) brauchbar sind auch Verbindungen der Formeln

40



45

10

worin m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6, stehen und M für Wasserstoff, Li, Na, K oder Ammonium steht. Bevorzugt stehen bei den Verbindungen m und n für 2.

5

Geeignete Verbindungen b) mit wenigstens einer Thiolgruppe sind solche Verbindungen, die sich von den zuvor genannten Verbindungen b) mit mindestens einer Hydroxylgruppe durch (formalen) Ersatz einer, oder, soweit möglich, einiger oder aller OH-Gruppen

10 durch eine SH-Gruppe ableiten.

Geeignete Verbindungen b) mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven, primären und/oder sekundären Aminogruppe sind z. B. Aminocarbonsäuren, wie Lysin, Alanin, Valin, etc.,

15 Aminosulfonsäuren etc.

Geeignete Verbindungen b) sind weiterhin die in der DE-A-20 34 479 beschriebenen Addukte von aliphatischen Diaminen mit zwei primären Aminogruppen an α,β -ungesättigte Carbonsäuren.

20 Dabei resultieren überwiegend N-Aminoalkyl-aminoalkancarbonsäuren, wie z. B. N-(2-aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäuren. Die Alkandiyl-Einheiten weisen dabei vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Auf die DE-A-20 34 479 wird hier in vollem Umfang Bezug genommen.

25

Bei Einsatz von Verbindungen b) mit nur einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe wird die Einsatzmenge vorzugsweise so gewählt, dass Polymere mit einem Molekulargewicht von mindestens 1000 g/mol resultieren.

30

Geeignete Verbindungen b) mit einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe sind die zuvor genannten Monohydroxycarbonsäuren sowie Monothio- und Monoaminosäuren.

35 Beim Einsatz von Verbindungen b) mit in anionische Gruppen überführbaren Gruppen kann die teilweise oder vollständige Überführung in anionische Gruppen vor, während oder nach der Isocyanat-Polyaddition erfolgen. Die anionischen Gruppen liegen vorzugsweise in Form der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze vor. Geeignete

40 Neutralisationsmittel sind Alkalimetallbasen, wie Natronlauge, Kalilauge, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat sowie Ammoniak und Amine. Geeignete Amine sind z. B. C₁-C₆-Alkylamine, wie n-Propylamin und n-Butylamin, Dialkylamine, Trialkylamine, wie Diethylpropylamin, Dipropyl-
45 methylamin und Triethylamin etc.

11

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere können zusätzlich zu den Komponenten a) und b) weitere Komponenten eingebaut enthalten, wie sie zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen üblich sind. Dazu zählen z. B. von der Komponente b) verschiedene Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, wie sie üblicherweise als Kettenverlängerer eingesetzt werden.

Bei den zusätzlichen Komponenten der Polymere handelt es sich bevorzugt um Diole, Diamine, Aminoalkohole, und Mischungen davon. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 56 bis 500.

Bevorzugt werden als zusätzliche Komponente Diole eingesetzt. Brauchbare Diole sind z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethylol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexaethylenglykol und Mischungen davon.

Geeignete zusätzliche Aminoalkohole sind z. B. 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 1-Ethylaminobutan-2-ol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 4-Methyl-4-aminopentan-2-ol etc.

Geeignete zusätzliche Diamine sind z. B. Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan.

Geeignete Diamine sind auch Diamine der Formel $R^a-NH-(CH_2)_{2-3}-NH_2$, wobei R^a für C_8 - bis C_{22} -Alkyl oder C_8 - bis C_{22} -Alkenyl steht, wobei bei der Alkenylrest 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann. Das Molekulargewicht dieser Diamine liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 160 bis 400.

Weiterhin geeignete Diamine, die üblicherweise als Kettenverlängerer eingesetzt werden, sind z. B. Hexamethyldiamin, Piperazin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Neopentandiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan etc.

Die zuvor genannten zusätzlichen Komponenten können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden. Vorzugsweise werden keine Kettenverlängerer eingesetzt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere können zusätzlich wenigstens eine weitere Verbindung mit einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe (Abstopper) eingebaut enthalten. Bei dieser Gruppe handelt es sich vorzugsweise um eine Hydroxyl- oder eine primäre oder sekundäre Aminogruppe. Geeignete Verbindungen mit einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe sind z. B.

12

monofunktionelle Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol etc. Geeignet sind auch Amine mit einer primären oder sekundären Aminogruppe, wie z. B. Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, 5 Diisopropylamin etc. Geeignet sind auch Abstopper, die eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und wenigstens eine tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppe aufweisen. Beispiele hierfür sind z. B. N,N-Dialkylaminoalkohole oder -amine.

10 Bevorzugt werden Polymere eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 1000 bis 50000, bevorzugt 2000 bis 20000, aufweisen.

Bevorzugt weisen die Polymere einen Gehalt an anionischen Gruppen 15 von 0,1 bis 5 mol/kg, bevorzugt 0,5 bis 3 mol/kg, insbesondere 1 bis 3 mol/kg, auf. Dabei werden gegebenenfalls im Polymer vorhandene in anionische Gruppen überführbare Gruppen nicht berücksichtigt.

20 Bevorzugt beträgt der Gehalt an Urethan- und/oder Harnstoffgruppen mindestens 2,5 mol/kg, besonders bevorzugt mindestens 3 mol/kg, insbesondere mindestens 4 mol/kg. Der maximale Gehalt an Urethan- und/oder Harnstoffgruppen ist eher unkritisch und beträgt z. B. 10 mol/kg, bevorzugt 8 mol/kg.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Polymer, erhalten aus

a) wenigstens einem Polyisocyanat,

30 b) wenigstens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer anionischen oder in eine anionische Gruppe überführbaren Gruppe,

35 sowie gegebenenfalls wenigstens einer weiteren, von b) verschiedenen Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, wobei die Komponente b) wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer anionischen Gruppe aufweist oder im Polymer wenigstens ein Teil der in anionische Gruppen überführbaren 40 Gruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungsmittel vorliegt und wobei der Gehalt an Urethan- und/oder Harnstoffgruppen des Polymers mindestens 2 mol/kg Polymer beträgt.

45 Bezüglich bevorzugter Komponenten a) und b), Molekulargewichten, Gehalten an Urethan und/oder Harnstoffgruppen und Gehalten an anionischen Gruppen der erfindungsgemäßen Polymere werden auf die

13

Ausführungen zu erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren Bezug genommen.

Bevorzugt sind Polymere, die nur aus Verbindungen der Komponenten
5 a) und b) aufgebaut sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten und der erfindungsgemäßen Polymere erfolgt durch Umsetzung wenigstens eines Polyisocyanats a) mit wenigstens einer Verbindung der Komponente
10 b) sowie gegebenenfalls zusätzlichen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen. Dabei liegt das Verhältnis von NCO-Äquivalent der Komponente a) zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom der Komponenten b) und gegebenenfalls zusätzlicher Verbindungen im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 0,6:1 bis
15 1,4:1, bevorzugt 0,9:1 bis 1,1:1, insbesondere 0,9:1 bis 1:1. Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in einem geeigneten inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgen. Bevorzugt sind Lösungsmittel, die mit Wasser unbegrenzt mischbar sind. Bevorzugt sind weiterhin Lösungsmittel, die einen Siedepunkt bei Normal-
20 druck im Bereich von etwa 40 bis 100 °C aufweisen. Geeignet sind aprotisch polare Lösungsmittel, z. B. Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und bevorzugt Ketone, wie Aceton und Methylethylketon. Gewünschtenfalls kann die Reaktion unter einer Inertgasatmosphäre,
25 wie z. B. unter Stickstoff, erfolgen. Des Weiteren erfolgt die Reaktion vorzugsweise bei Umgebungsdruck oder unter erhöhtem Druck, insbesondere dem Eigendruck der Reaktanten unter den Reaktionsbedingungen. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 20 bis 180 °C, insbesondere 50 bis 150 °C.
30 Werden als Komponente b) sowie gegebenenfalls als zusätzliche Komponenten überwiegend Verbindungen eingesetzt, die als gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen primäre und/oder sekundären Aminogruppen aufweisen, so kann die Reaktion gewünschtenfalls in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgen, welches aktive Wasserstoffatome aufweisen kann. Neben den zuvor genannten werden dann bevorzugt Alkohole wie Methanol und Ethanol, Gemische aus Alkoholen und Wasser, Gemische aus Ketonen und Wasser sowie Gemische aus Alkoholen und den zuvor genannten Ketonen eingesetzt. Weisen die resultierenden Polymere noch freie Isocyanatgruppen auf, so können diese abschließend inaktiviert werden.
40 Die Reaktionszeit kann in einem Bereich von wenigen Minuten bis zu einigen Stunden liegen. Die Reaktion kann in Gegenwart üblicher Katalysatoren, wie z. B. Dibutylzinndilaurat, Zinn(II)octoat oder Diazabicyclo[2.2.2]octan durchgeführt werden. Geeignete Polymerisationsapparate sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählen
45 z. B. Rührkessel, die gewünschtenfalls mit Vorrichtungen zur Abfuhr der Reaktionswärme ausgestattet sind. Wird bei der Herstel-

lung der Polymeren ein organisches Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses im Anschluss durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, z. B. durch Destillation bei vermindertem Druck, entfernt werden. Vor dem Abtrennen des Lösungsmittels kann dem Polymer zusätzlich Wasser zugegeben werden. Schwersiedende Lösungsmittel können gewünschtenfalls auch in der Lösung verbleiben, wobei deren Anteil jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymers, betragen soll.

- 10 Die Polymere können in Mischungen oder in Kombination mit oberflächenaktiven Substanzen, wie z. B. anionischen, nichtionischen oder kationischen Tensiden bzw. Netzmitteln, eingesetzt werden. Sie können auch in Mischung mit weiteren Polymeren eingesetzt werden, wobei dadurch unter Umständen noch eine Verstärkung der
- 15 oberflächenmodifizierenden Wirkung erzielt werden kann.

Die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Polymere mit Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und anionischen Gruppen eignen sich in vorteilhafter Weise zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften teilchen-, linien-, flächenförmiger oder dreidimensionaler Gebilde. Der Begriff "Modifizierung der Oberflächeneigenschaften" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung weit verstanden. Dazu zählt vor allem die Hydrophilierung, worunter in der Regel eine Verbesserung der Benetzbarkeit mit Wasser bzw. einer wässrigen Flüssigkeit verstanden wird. Eine verbesserte Benetzbarkeit geht in der Regel einher mit einer schnelleren und/oder vermehrten Flüssigkeitsaufnahme und/oder einer verbesserten Flüssigkeitsretention, im Allgemeinen auch unter Druck. Zur "Modifizierung von Oberflächen" gehört erfindungsgemäß aber auch

20 cheneigenschaften teilchen-, linien-, flächenförmiger oder dreidimensionaler Gebilde. Der Begriff "Modifizierung der Oberflächeneigenschaften" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung weit verstanden. Dazu zählt vor allem die Hydrophilierung, worunter in der Regel eine Verbesserung der Benetzbarkeit mit Wasser bzw. einer wässrigen Flüssigkeit verstanden wird. Eine verbesserte Benetzbarkeit geht in der Regel einher mit einer schnelleren und/oder vermehrten Flüssigkeitsaufnahme und/oder einer verbesserten Flüssigkeitsretention, im Allgemeinen auch unter Druck. Zur "Modifizierung von Oberflächen" gehört erfindungsgemäß aber auch

25 ner wässrigen Flüssigkeit verstanden wird. Eine verbesserte Benetzbarkeit geht in der Regel einher mit einer schnelleren und/oder vermehrten Flüssigkeitsaufnahme und/oder einer verbesserten Flüssigkeitsretention, im Allgemeinen auch unter Druck. Zur "Modifizierung von Oberflächen" gehört erfindungsgemäß aber auch

30 eine Verbesserung der Haftungswirkung, eine verbesserte antistatische Wirkung, eine Antibeschlagwirkung, verbesserte Trageeigenschaften, z. B. bei Hygieneprodukten, und/oder ein verbesserter Griff.

- 35 Die erfindungsgemäßen Gebilde eignen sich im Allgemeinen vorteilhaft für alle Einsatzbereiche, bei denen Wasser oder wässrige Flüssigkeiten mit in unmodifiziertem Zustand im Wesentlichen hydrophoben Materialien in Kontakt kommen. Dazu zählt insbesondere das rasche Aufsaugen und/oder der rasche Transport von Wasser in
- 40 an sich hydrophobe Materialien. Die erfindungsgemäßen Gebilde sind weiterhin im Allgemeinen dort vorteilhaft einsetzbar, wo durch Modifizierung von Oberflächen im Sinne einer Hydrophilierung verbesserte Hafteigenschaften, verbesserte antistatische Eigenschaften, verbesserte Antibeschlageigenschaften, ein verbesserter Griff und/oder ein verbesserter Tragekomfort erreicht werden kann.
- 45 serter Griff und/oder ein verbesserter Tragekomfort erreicht werden kann.

15

Die erfindungsgemäßen Gebilde eignen sich vorteilhaft in oder als Synthesefasern, Geweben, Gewirken, Vliesstoffen, Filzen, Textilverbundstoffen, wie z. B. Teppichen, kaschierten und laminierten Textilien etc. Sie eignen sich weiterhin in vorteilhafter Weise für den Einsatz in Windeln, Hygieneeinlagen, Putz- und Wischtüchern, Spültüchern, Servietten, Landwirtschafts- und/oder Geotextilien sowie für Filteranwendungen.

Die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Polymere sind als Hydrophilierungsmittel für die oben genannten Materialien, insbesondere für Synthesefasern, beispielsweise solche aus Polyethylen, Polypropylen, Copolymeren aus Monoolefinen untereinander oder mit wenigstens einem weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomer, Polyestern, Polyacrylnitril und Polyamiden geeignet. Außerdem eignen sich die Polymere zur Verbesserung der Bedruckbarkeit und Klebbarkeit von Filmen und Folien, beispielsweise solchen aus Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polytetrafluorethylen und Polyestern.

Außerdem lassen sich die antistatischen Eigenschaften von Filmen und Folien durch Verwendung der Polymere verbessern.

Die Verwendung der Polymere führt bei Formkörpern ebenfalls zu einer Verbesserung der Oberflächeneigenschaften, so dass diese besser bedruckbar oder beklebbar sind und bessere antistatische Eigenschaften besitzen. Typische Formkörper sind beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyestern, Polyacrylnitril, Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymeren (ABS), Polyamiden, wie Polyamid 6 oder Polyamid 6/6, Polyurethanen und/oder Mischungen der vorgenannten Kunststoffe aufgebaut.

Außerdem führt die Verwendung von Polymeren mit Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und anionischen Gruppen zu einer Verbesserung der Oberflächenleitfähigkeit von hydrophoben, nichtleitenden Materialien, insbesondere den vorgenannten Kunststoffen, und verbessert damit deren antistatische Eigenschaften. Ferner sind die Polymere geeignet, die Beschlagsneigung von Kunststofffolien zu reduzieren.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Mittel gegenüber bekannten Hydrophilierungsmitteln liegt außerdem darin, dass sie nicht zu einer nennenswerten Herabsetzung der Oberflächenspannung von Wasser führen.

16

Die Ausrüstung der erfindungsgemäßen teilchen-, linien-, flächenförmigen oder dreidimensionalen Gebilde mit den Polymeren kann nach den Verfahren erfolgen, wie man sie üblicherweise zur Hydrophilierung der vorgenannten Gebilde mit Hydrophilierungsmitteln des Standes der Technik anwendet. Üblicherweise behandelt man hierzu das Gebilde mit einer verdünnten, vorzugsweise wässrigen Lösung des Polymers in einer für die Art des Gebildes üblichen Weise, z. B. durch Spülen, Tauchen, Besprühen, Bepflatschen oder ähnlichen Methoden, wie sie üblicherweise bei der Ausrüstung von textilen Geweben oder Folien eingesetzt werden. Der Polymergehalt der Lösungen liegt in der Regel im Bereich von wenigstens 0,01 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung. Vorzugsweise setzt man zur Behandlung wässrige Lösungen der Polymere ein. Die zur Hydrophilierung erforderliche Menge an Polymer wird von der Oberfläche absorbiert und verbleibt nach dem Trocknen auf ihr haften. Die zur Erzielung einer wirksamen Hydrophilierung erforderlichen Mengen stellen sich dabei automatisch ein und sind äußerst gering. Bei Gebilden mit glatter Oberfläche wie Folien und ähnlichen Gebilden reichen bereits 0,1 mg/m² Polymer aus.

In einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Hydrophilierung von Oberflächen kann man das Polymer auch dem Werkstoff, aus dem das Gebilde aufgebaut ist, zusetzen und anschließend hieraus das Gebilde herstellen. Beispielsweise kann man bei Ausrüstung von thermoplastischen Kunststoffen das Polymer als Feststoff mit dem Kunststoffmaterial compoundieren. Das so ausgerüstete Kunststoffmaterial wird dann nach den üblichen Verfahren zu Folien, beispielsweise durch Extrusion, oder zu Fasermaterialien, beispielsweise durch ein Schmelzspinnverfahren, weiter verarbeitet.

Die einfache Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Polymere erlaubt den Einsatz in vielen Anwendungsbereichen, beispielsweise als Hydrophilierungsmittel für Vliesstoffe, die z. B. in Windeln, Hygieneeinlagen, Textilien, Landwirtschafts- oder Geotextilien oder Filteranlagen eingesetzt werden. Die mit den Polymeren ausgerüsteten Kunststofffasern können ihrerseits zu Textilien weiterverarbeitet werden. Durch die Hydrophilierung wird in der Regel auch die Wasserdampfdurchlässigkeit und der Kapillarttransport von Schweiß verbessert sowie das Anschmutzverhalten gegenüber vielen hydrophoben Schmutzarten verringert. Außerdem wird die Wiederablösbarkeit von Schmutz positiv beeinflusst. Weiterhin kann man die Polymere als Antistatikausrüstung für Kunststofffolien oder Siliziumwafer verwenden.

17

Ein geeignetes Maß zur Beurteilung der Hydrophilie/Hydrophobie der Oberfläche eines teilchen-, linien-, flächenförmigen oder dreidimensionalen Gebildes ist die Messung des Randwinkels von Wasser an der jeweiligen Oberfläche (siehe z. B. Römpp, Chemielexikon, 9. Auflage, S. 372 "Benetzung", Georg Thieme Verlag (1995)). Dabei spricht man in der Regel von hydrophoben Oberflächen, wenn der Kontaktwinkel von Wasser größer als 90° ist. Bevorzugt bewirkt der Einsatz wenigstens eines Polymers mit Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und Ammoniumgruppen eine Abnahme des Randwinkels um mindestens 10°, bevorzugt um mindestens 30°, gegenüber der unmodifizierten hydrophoben Oberfläche.

Vorteilhafterweise werden bei den erfindungsgemäßen Gebilden, die aus dem Stand der Technik bekannten nachteiligen Auswirkungen auf die Grenzflächenspannung von wässrigen Lösungen sowie eine erhöhte Migrationsneigung in der Regel nicht beobachtet.

Vorteilhafterweise zeichnen sich die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere sowie mit ihnen oberflächenmodifizierte Gebilde durch eine besonders gute Verträglichkeit mit Polymerschmelzen aus. Sie eignen sich somit in der Regel auch als Additive zu einer Schmelze von polymeren Faser- bzw. Formkörperrohstoffen. Die Polymere können jedoch auch als Nachbehandlungsmittel zur Modifizierung der Gebilde eingesetzt werden.

Die Erfindung wird anhand der folgenden nichteinschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

30

I. Messmethoden

I.1 Randwinkelmessung

Das jeweilige Substrat wird mit einer 0,5 gew.-%igen Lösung des Polymers 30 Minuten bei 21 °C unter Rühren behandelt. Die Probe wird unmittelbar nach der Behandlung getrocknet und die Randwinkel mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur bestimmt.

40 I.2 Messung der Hydrophilie

Die Messung erfolgte an einem Polypropylenvlies. Hierzu wird das Vlies mit einer wässrigen, 0,5 gew.-%igen Lösung des Polymers behandelt und anschließend getrocknet. Auf das zu messende Substrat wird ein Tropfen Wasser aufgesetzt. Die Benetzung des Vlieses durch das Wasser wird visuell mittels einer Punkteskala von 1 bis

18

10 beurteilt. Hierbei bedeuten 0 Punkte keine Benetzung und
10 Punkte ein sofortiges Zerlaufen des Tropfens.

I.3 Bestimmung der Affinität durch Reflektometrie

5

Eine 0,01 gew.-%ige Lösung des Polymers wird auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Ein auf einem Siliziumwafer aufgebracht¹er Polypropylenfilm wird bei Raumtemperatur mit dieser Lösung mit einer Flussrate von 0,7 ml pro Minute senkrecht angeströmt. Durch
10 die Adsorption des Polymeren wird eine Veränderung des Detektionssignals gegenüber einer polymerfreien Lösung beobachtet. Durch eine Computer-gestützte Modellierung des Strahlengangs erhält man aus dieser Veränderung eine Belegung.

15 II. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: Polyharnstoff aus Isophorondiisocyanat und dem Michael-Addukt aus Ethylendiamin und Natriumacrylat

20 In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 82,0 g (0,20 mol) einer 40 %igen wässrigen Lösung des Michael-Addukts aus Ethylendiamin und Natriumacrylat (bestehend im Wesentlichen aus dem Natriumsalz der 2-Aminoethyl-2-aminoethancarbonsäure) in
25 einer Mischung aus 200 g Aceton und 200 g Wasser gelöst. Dazu wurden 44,4 g (0,2 mol) Isophorondiisocyanat so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 30 °C stieg. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei 50 °C gerührt und anschließend das Aceton unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt eine Polyharnstoff-
30 flösung mit einem Feststoffgehalt von 23,0 Gew.-%, einem rechnerischen Gehalt an Harnstoffgruppen von 5,18 mol/kg und einem Gehalt an anionischen Gruppen von 2,59 mol/kg.

Beispiel 2: Polyharnstoff aus Isophorondiisocyanat und Natrium-
35 salz der 2-Aminoethyl-2-aminoethansulfonsäure

Analog der Herstellungsvorschrift für den Polyharnstoff 1 wurde eine Polyharnstoff aus 84,0 g (0,2 mol) Natriumsalz der 2-Aminoethyl-2-aminoethansulfonsäure und 44,4 g (0,2 mol) Isophorondiiso-
40 cyanat hergestellt. Man erhielt eine Polyharnstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 29,3 Gew.-%, einem rechnerischen Gehalt an Harnstoffgruppen von 4,63 mol/kg und einem Gehalt an anionischen Gruppen von 2,31 mol/kg.

19

Beispiel 3: Polyurethan aus Isophorondiisocyanat und Dimethylolpropionsäure

In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 67,0 g (0,50 mol) Dimethylolpropionsäure in 210 g Aceton zum Rückfluss erhitzt. Dazu wurden 111,1 g (0,5 mol) Isophorondiisocyanat zugegeben. Nach zwei Stunden am Rückfluss wurden 37,5 g (0,375 mol; 75 mol-% bezogen auf DMPA) Triethylamin zugegeben. Anschließend gab man 300 g Wasser zu und destillierte das Aceton unter vermindertem Druck ab. Man erhielt eine Polyurethanlösung mit einem Feststoffgehalt von 38 Gew.-%, einem rechnerischen Gehalt an Urethangruppen von 4,64 mol/kg und einem Gehalt an anionischen Gruppen von 1,74 mol/kg.

15

III. Anwendungstechnische Beispiele

III.1 Messung des Randwinkels

Die Messung des Randwinkels erfolgte wie zuvor beschrieben. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1:

Beispiel-Nr.	Additiv	Randwinkel
1 (Vergleich)	kein Additiv	105°
2 (Vergleich)	handelsübliches Alkoholethoxilat	58°
3 (Vergleich)	handelsüblicher, hydrophilierend wirkender Polyetherester	86°
4	Beispiel 1	1°
5	Beispiel 2	8°
6	Beispiel 3	50°

III.2 Messung der Hydrophilie

Die Messung der Hydrophilie erfolgte wie zuvor beschrieben. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2:

Beispiel-Nr.	Additiv	Hydrophilie
7 (Vergleich)	kein Additiv	0
8 (Vergleich)	handelsüblicher, hydrophilierend wirkender Polyetherester	3
9	Beispiel 1	9

20

10	Beispiel 2	10
11	Beispiel 3	9

5 III.3 Bestimmung der Affinität

Die Bestimmung der Affinität erfolgte wie zuvor beschrieben. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 wiedergegeben.

10 Tabelle 3:

	Beispiel-Nr.	Additiv	Affinität
	12 (Vergleich)	handelsübliches Polycarboxylat	wird durch Wasser wieder ab- gespült
15	13	Beispiel 1	bleibt beim Spülen mit Was- ser auf der PP-Schicht
	14	Beispiel 2	bleibt beim Spülen mit Was- ser auf der PP-Schicht
	15	Beispiel 3	bleibt beim Spülen mit Was- ser auf der PP-Schicht

20

Die anwendungstechnischen Beispiele zeigen, dass es mit den erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren möglich ist, Polypropylen-Oberflächen effektiv zu hydrophilieren. Dabei zeigt keines der erfindungsgemäßen Beispiele ein signifi-
25 kantes Schäumvermögen, wohingegen das als Vergleichssubstanz eingesetzte handelsübliche Alkoholethoxilat, wie die üblichen aus dem Stand der Technik bekannten nichtionischen Tenside, ein starkes bis sehr starkes Schäumvermögen zeigt. Weiterhin wird bei Einsatz der Polymere keine signifikante Herabsetzung der Oberflä-
30 chenspannung einer wässrigen Lösung beobachtet, wohingegen das als Vergleichssubstanz eingesetzte Alkoholethoxilat, wie auch ganz allgemein die aus dem Stand der Technik bekannten und als Hydrophiliermittel eingesetzten Tenside die Oberflächenspannung stark herabsetzt.
35

40

45

Patentansprüche

- 5 1. Teilchen-, linien-, flächenförmiges oder dreidimensionales Gebilde, enthaltend zumindest auf seiner Oberfläche eine hydrophilierend wirkende Menge wenigstens eines Polymers, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie anionische Gruppen aufweist, wobei der Gehalt an Urethan- und/oder Harnstoffgruppen mindestens 2 mol/kg Polymer beträgt.
- 10 2. Gebilde nach Anspruch 1, wobei das Polymer einen Gehalt an anionischen Gruppen von 0,1 bis 5 mol/kg aufweist.
- 15 3. Gebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Form eines linien- oder flächenförmigen textilen Gebildes.
4. Gebilde nach Anspruch 3, worin das textile Gebilde aus Kunststofffasern aufgebaut ist.
- 20 5. Gebilde nach Anspruch 1 oder 2 in Form einer Kunststofffolie oder eines Kunststoffformkörpers.
- 25 6. Gebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer erhalten ist aus
- 30 a) wenigstens einem Polyisocyanat,
- b) wenigstens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und zusätzlich
- 35 sowie gegebenenfalls wenigstens einer weiteren, von b) verschiedenen Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe,
- 40 wobei die Komponente b) wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer anionischen Gruppe aufweist oder im Polymer wenigstens ein Teil der in anionische Gruppen überführbaren Gruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungsmittel vorliegt.
- 45

7. Polymer, erhalten aus

- a) wenigstens einem Polyisocyanat,
- 5 b) wenigstens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer anionischen oder in eine anionische Gruppe überföhrbaren Gruppe,
- 10 sowie gegebenenfalls wenigstens einer weiteren, von b) verschiedenen Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe,
- 15 wobei die Komponente b) wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer anionischen Gruppe aufweist oder im Polymer wenigstens ein Teil der in anionische Gruppen überföhrbaren Gruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungsmittel vorliegt und wobei der Gehalt an Urethan- und/oder Harnstoffgruppen des Polymers mindestens 2
- 20 mol/kg Polymer betrögt.

8. Verwendung von Polymeren, die erhalten sind aus

- a) wenigstens einem Polyisocyanat,
- 25 b) wenigstens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und zusätzlich mindestens einer anionischen oder in eine anionische Gruppe überföhrbaren Gruppe,
- 30 sowie gegebenenfalls wenigstens einer weiteren, von b) verschiedenen Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe,
- 35 wobei die Komponente b) wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer anionischen Gruppe aufweist oder im Polymer wenigstens ein Teil der in anionische Gruppen überföhrbaren Gruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungsmittel vorliegt, zur Modifizierung der Oberflöcheneigenschaften fester Stoffe.
- 40

9. Verfahren zur Modifizierung der Oberflöcheneigenschaften teilchen-, linien-, flöchenförmiger oder dreidimensionaler Gebilde, bei dem man auf die Oberflöche davon eine wirksame
- 45 Menge eines Polymers aufbringt, das erhalten ist aus

23

- a) wenigstens einem Polyisocyanat,
- b) wenigstens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und zusätzlich
5 mindestens einer anionischen oder in eine anionische Gruppe überführbaren Gruppe,
- sowie gegebenenfalls wenigstens einer weiteren, von b) verschiedenen Verbindung mit mindestens einer gegenüber
10 Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe,
- wobei die Komponente b) wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer anionischen Gruppe aufweist oder im Polymer wenigstens ein Teil der in anionische Gruppen überführbaren
15 Gruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungsmittel vorliegt.
10. Verfahren zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften teilchen-, linien-, flächenförmiger oder dreidimensionaler
20 Gebilde, bei dem man den Werkstoff, aus dem das Gebilde besteht, mit einer wirksamen Menge eines Polymers, das erhalten ist aus
- a) wenigstens einem Polyisocyanat,
- 25 b) wenigstens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und zusätzlich mindestens einer anionischen oder in eine anionische Gruppe überführbaren Gruppe,
- 30 sowie gegebenenfalls wenigstens einer weiteren, von b) verschiedenen Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe,
- 35 wobei die Komponente b) wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer anionischen Gruppe aufweist oder im Polymer wenigstens ein Teil der in anionische Gruppen überführbaren Gruppen in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungsmittel vorliegt, modifiziert und hieraus das
40 Gebilde herstellt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/02201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/34 C08G18/38 C08G18/08 C09D175/04 D06M15/564

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 156 675 A (IWASHITA TAKEYASU ET AL) 29 May 1979 (1979-05-29) column 1, line 35 -column 2, line 55	1,2,6-10
A	column 14, line 3 - line 33 claims 1,2; example 1 ---	2
X	US 5 583 176 A (HAEBERLE KARL) 10 December 1996 (1996-12-10)	7,8
A	column 1, line 55 -column 4, line 66 example 1 ---	1-4,9,10
X	US 3 412 054 A (HOY KENNETH L ET AL) 19 November 1968 (1968-11-19) column 1, line 19 -column 4, line 28 column 7, line 64 -column 8, line 50 claims 1,3; examples 1,7 ---	1,2,6-10
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 July 2002

Date of mailing of the international search report

30/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/02201

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 49 891 A (BASF AG) 10 June 1999 (1999-06-10)	8-10
A	page 2, line 38 - line 62; example 1 -----	1,3,4,6
A	US 5 489 389 A (RITTER WOLFGANG ET AL) 6 February 1996 (1996-02-06) column 3, line 33 -column 4, line 62 examples 3,5,11; table 1 -----	1,2,6-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/02201

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4156675	A	29-05-1979	JP 1002640 C 27-06-1980
			JP 53127596 A 07-11-1978
			JP 54037040 B 13-11-1979
			DE 2807861 A1 31-08-1978
US 5583176	A	10-12-1996	DE 4433929 A1 28-03-1996
			AT 174357 T 15-12-1998
			CA 2158621 A1 24-03-1996
			DE 59504478 D1 21-01-1999
			EP 0703255 A1 27-03-1996
US 3412054	A	19-11-1968	NONE
DE 19849891	A	10-06-1999	DE 19849891 A1 10-06-1999
			SE 9803790 A 09-06-1999
			US 6063498 A 16-05-2000
US 5489389	A	06-02-1996	DE 4223110 A1 20-01-1994
			DE 59307471 D1 06-11-1997
			WO 9401586 A1 20-01-1994
			EP 0650529 A1 03-05-1995
			ES 2107046 T3 16-11-1997
			JP 7508784 T 28-09-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/02201

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/34 C08G18/38 C08G18/08 C09D175/04 D06M15/564

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 156 675 A (IWASHITA TAKEYASU ET AL) 29. Mai 1979 (1979-05-29) Spalte 1, Zeile 35 - Spalte 2, Zeile 55	1,2,6-10
A	Spalte 14, Zeile 3 - Zeile 33 Ansprüche 1,2; Beispiel 1	2
X	US 5 583 176 A (HAEBERLE KARL) 10. Dezember 1996 (1996-12-10)	7,8
A	Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 4, Zeile 66 Beispiel 1	1-4,9,10
X	US 3 412 054 A (HOY KENNETH L ET AL) 19. November 1968 (1968-11-19) Spalte 1, Zeile 19 - Spalte 4, Zeile 28 Spalte 7, Zeile 64 - Spalte 8, Zeile 50 Ansprüche 1,3; Beispiele 1,7	1,2,6-10
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juli 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/07/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/02201

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 49 891 A (BASF AG) 10. Juni 1999 (1999-06-10)	8-10
A	Seite 2, Zeile 38 - Zeile 62; Beispiel 1 -----	1,3,4,6
A	US 5 489 389 A (RITTER WOLFGANG ET AL) 6. Februar 1996 (1996-02-06) Spalte 3, Zeile 33 - Spalte 4, Zeile 62 Beispiele 3,5,11; Tabelle 1 -----	1,2,6-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4156675	A	29-05-1979	JP 1002640 C 27-06-1980
		JP 53127596 A 07-11-1978	
		JP 54037040 B 13-11-1979	
		DE 2807861 A1 31-08-1978	
US 5583176	A	10-12-1996	DE 4433929 A1 28-03-1996
		AT 174357 T 15-12-1998	
		CA 2158621 A1 24-03-1996	
		DE 59504478 D1 21-01-1999	
		EP 0703255 A1 27-03-1996	
US 3412054	A	19-11-1968	KEINE
DE 19849891	A	10-06-1999	DE 19849891 A1 10-06-1999
		SE 9803790 A 09-06-1999	
		US 6063498 A 16-05-2000	
US 5489389	A	06-02-1996	DE 4223110 A1 20-01-1994
		DE 59307471 D1 06-11-1997	
		WO 9401586 A1 20-01-1994	
		EP 0650529 A1 03-05-1995	
		ES 2107046 T3 16-11-1997	
		JP 7508784 T 28-09-1995	